

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 octobre 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/087992 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C23C 18/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/000746

(22) Date de dépôt international : 25 mars 2004 (25.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/03867 28 mars 2003 (28.03.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4-8, Cours Michelet, F-92800 PUTEAUX  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ANDOL-  
FATTO, Françoise [FR/FR]; 5, rue Marguerite Yource-  
nar, F-69120 Vaulx En Velin (FR). JOUBERT, Philippe  
[FR/FR]; 2, chemin Vert, F-69160 Tassin, La Demi Lune  
(FR). DUBOEUF, Gérard [FR/FR]; 8, rue de la Carrière,  
F-69540 Irigny (FR).

(74) Mandataire : ATOFINA; DRDC / DPI - Att: Tartaix Jean-  
Yves, 4-8, cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris  
La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,

CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet  
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,  
RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE FORMATION OF A COATING OF METAL OXIDES ON AN ELECTRICALLY-CONDUCTING SUBSTRATE, RESULTANT ACTIVATED CATHODE AND USE THEREOF FOR THE ELECTROLYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF ALKALINE METAL CHLORIDES

(54) Titre : PROCÉDE DE FORMATION D'UN REVÊTEMENT D'OXYDES METALLIQUES SUR UN SUBSTRAT ELECTRO-CONDUCTEUR, CATHODE ACTIVEE EN RESULTANT ET SON UTILISATION POUR L'ELECTROLYSE DE SOLUTIONS AQUEUSES DE CHLORURES DE METAUX ALCALINS.

(57) Abstract: The invention relates to a method for the formation of a coating of metal oxides, with at least one precious metal of group VIII of the periodic table, optionally associated with titanium and/or zirconium on an electrically-conducting substrate made from steel or iron, comprising the application of a solution of acetylacetonates of said metal(s) dissolved in a solvent specifically solubilising each metal acetylacetonate, followed by drying and calcination of the coated substrate. The invention further relates to an activated cathode obtained from electrically-conducting substrates coated with metal oxides and use thereof for the electrolysis of alkaline metal chlorides.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de formation d'un revêtement d'oxydes métalliques comprenant au moins un métal précieux du groupe VIII de la classification des éléments éventuellement associé à du titane et/ou du zirconium sur un substrat électroconducteur en acier ou en fer, qui consiste à appliquer une solution d'acétylacétonates dudit (desdits) métal (métaux) dissout(s) dans un (des) solvant(s) solubilisant spécifiquement chaque acétylacétonate métallique, puis à sécher et calciner le substrat revêtu. L'invention concerne également une cathode activée obtenue à partir du substrat électroconducteur revêtu d'oxydes métalliques et son utilisation pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins.



- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

**Publiée :**

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

PROCEDE DE FORMATION D'UN REVETEMENT D'OXYDES METALLIQUES  
SUR UN SUBSTRAT ELECTROCONDUCTEUR, CATHODE ACTIVEE EN  
RESULTANT ET SON UTILISATION POUR L'ELECTROLYSE DE SOLUTIONS  
AQUEUSES DE CHLORURES DE METAUX ALCALINS.

5

=====

L'invention concerne un procédé de formation d'un revêtement d'oxydes métalliques comprenant au moins un métal précieux du groupe VIII de la classification périodique des éléments éventuellement associé à du titane et/ou du zirconium, sur un substrat électroconducteur.

10

L'invention se rapporte également à une cathode activée obtenue à partir du substrat électroconducteur revêtu selon le procédé de l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation de ladite cathode activée, notamment pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins et particulièrement pour la préparation du chlore et d'hydroxyde de sodium ainsi que pour

15

la préparation du chlorate de sodium.

Ainsi, industriellement le chlore et l'hydroxyde de sodium, ainsi que le chlorate de sodium, sont fabriqués dans des cellules électrolytiques, chacune d'elles comprenant plusieurs cathodes en acier et plusieurs anodes en titane revêtues d'un mélange d'oxydes de titane et de ruthénium. S'agissant de la préparation du chlore et de la soude, les cellules sont en général alimentées en solution électrolytique constituée d'environ 200 à 300 g/l de chlorure de sodium. Dans le cas de la synthèse du chlorate de sodium, elles contiennent en général 50 à 250 g/l de chlorure de sodium.

20

Cependant, ces cathodes en acier présentent une surtension relativement élevée en valeur absolue comme cathodes de réduction de l'eau et possèdent également une résistance à la corrosion par le chlore dissous insuffisante.

25

Par surtension, on entend l'écart entre le potentiel thermodynamique du couple redox concerné ( $H_2O/H_2$ ) par rapport à une cathode de référence et le potentiel effectivement mesuré dans le milieu concerné, par rapport à la même électrode de référence. Par convention on utilisera le terme surtension pour désigner la valeur absolue de la surtension cathodique.

30

Afin de surmonter ces inconvénients, il a été proposé de nombreuses cathodes.

Ainsi, dans la demande de brevet français FR 2311108, on décrit une cathode dont le substrat est une plaque en titane, en zirconium, en niobium ou en alliage essentiellement constitué par une association de ces métaux et sur lequel est appliquée une couche d'oxyde métallique, essentiellement constituée par un oxyde d'un ou

35

plusieurs métaux choisis parmi le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine et éventuellement un oxyde d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le strontium, le baryum, le zinc, le chrome, le molybdène, le tungstène, le sélénium et le tellure.

5 Le brevet américain US 4,100,049 décrit une cathode comprenant un substrat en fer, nickel, cobalt ou en alliage de ces métaux et un revêtement d'oxyde de palladium et d'oxyde de zirconium.

Dans la demande de brevet européen EP 209427, on propose une cathode constituée d'un substrat électriquement conducteur en nickel, en acier inoxydable ou  
10 en acier doux portant un revêtement constitué d'une pluralité de couches d'oxydes métalliques, la couche superficielle étant constituée par un oxyde de métal noble, c'est-à-dire un métal choisi dans les groupes 4b, 5b et 6b de la classification périodique des éléments et la couche intermédiaire étant constituée par un oxyde de métal précieux du groupe VIII, c'est-à-dire ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine.

15 Les couches intermédiaires et superficielles peuvent être constituées par l'oxyde du seul métal concerné ou par un oxyde mixte du métal concerné et du second métal en faible proportion.

Dans la demande de brevet FR 2797646, la demanderesse a proposé une cathode activée constituée par un substrat électroconducteur, soit en titane, soit en  
20 nickel, revêtu d'une couche intermédiaire d'oxydes à base de titane et d'un métal précieux du groupe VIII de la classification périodique des éléments et d'une couche externe d'oxydes métalliques comprenant du titane, du zirconium et un métal précieux du groupe VIII de la classification périodique des éléments ; ledit revêtement étant obtenu par décomposition thermique d'une solution de chlorure ou d'oxychlorure de ces  
25 métaux dans l'éthanol ou l'isopropanol.

Dans un souci d'économie, il est de plus en plus souhaité d'utiliser des substrats moins coûteux tels que des substrats en acier ou en fer.

Cependant, la demanderesse a constaté que la méthode précédemment mentionnée ne permettait pas d'obtenir un revêtement adhérent sur un substrat  
30 électroconducteur en acier ou en fer.

La demanderesse a trouvé qu'en choisissant judicieusement des composés organométalliques et leurs solvants, elle obtenait des revêtements des oxydes métalliques précédemment mentionnés présentant une très bonne adhérence sur des substrats en acier ou en fer.

35 L'invention a donc pour objet un procédé de formation d'un revêtement d'oxydes métalliques comprenant au moins un métal précieux du groupe VIII de la classification périodique des éléments éventuellement associé à du titane et/ou du

zirconium, sur un substrat électroconducteur, ledit procédé consistant à appliquer sur ledit substrat une solution comprenant au moins un composé organométallique puis à transformer ledit (ou lesdits) composé(s) organométallique(s) en oxyde(s) métallique(s) au moyen d'un traitement thermique ; ledit procédé étant caractérisé en ce que le

5 substrat électroconducteur est en acier ou en fer et en ce que la seule solution appliquée sur ledit substrat est une solution, non aqueuse, d'acétylacétonate métallique ou d'un mélange d'acétylacétonates métalliques dissout(s) dans un (des) solvant(s) solubilisant spécifiquement chaque acétylacétonate métallique, le (les) solvant(s) étant

10 choisi(s) parmi les alcools, les cétones, les chlorométhanés ou un mélange de deux ou plusieurs solvants ci-dessus mentionnés.

Selon la présente invention, par métal précieux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, on entend présentement le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine. De préférence, on utilisera le ruthénium ou l'iridium et, tout particulièrement le ruthénium.

15 A titre d'illustration d'alcools utilisables selon la présente invention, on citera l'éthanol, l'isopropanol.

A titre d'illustration de cétones utilisables selon la présente invention, on citera l'acétone, la méthyléthylcétone.

A titre d'illustration de chlorométhanés utilisables selon la présente invention, on

20 citera le chlorure de méthylène, le chloroforme.

Selon la présente invention, la solution qui est appliquée sur le substrat électroconducteur est une solution d'un acétylacétonate d'un métal choisi dans le groupe : Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ti et Zr ou encore un mélange d'acétylacétonates de deux ou plusieurs des métaux repris dans ce groupe.

25 Plusieurs cas de figures sont possibles pour préparer la solution d'acétylacétonate(s) métallique(s) servant au revêtement du substrat électroconducteur selon le procédé de l'invention.

Si ladite solution ne contient qu'un acétylacétonate métallique, elle peut être obtenue par dissolution de cet acétylacétonate métallique dans son solvant spécifique,

30 ou dans un mélange de solvants contenant le solvant spécifique.

Si ladite solution contient plusieurs acétylacétonates métalliques, elle peut être obtenue :

- soit par dissolution desdits acétylacétonates métalliques dans un mélange de solvants contenant les solvants spécifiques desdits acétylacétonates métalliques ;
- 35 - soit par mélange de solutions ne contenant qu'un seul acétylacétonate métallique obtenues par dissolution dudit acétylacétonate métallique dans un solvant

- 4 -

spécifique ou dans un mélange de solvants contenant le solvant spécifique dudit acétylacétonate.

La solution peut être avantageusement réalisée sous agitation, à température ambiante, voir à une température légèrement supérieure pour améliorer la dissolution  
5 des acétylacétonates métalliques.

Selon la présente invention, on utilisera de préférence des solutions concentrées d'acétylacétonates métalliques et, pour préparer lesdites solutions, il appartient à l'homme du métier de prendre en compte la solubilité des divers acétylacétonates métalliques dans les solvants (ou mélange de solvants) utilisables selon  
10 la présente invention.

Par exemple, on utilisera, à température ambiante, une solution éthanolique d'acétylacétonate de ruthénium -  $(C_5H_7O_2)_3Ru$  - à 0,25 mole/litre et une solution acétonique d'acétylacétonate de titanyle -  $(C_5H_7O_2)_2TiO$  - à 0,8 mole/litre.

Un mode préféré de formation d'un revêtement d'oxydes métalliques selon la  
15 présente invention consiste, dans une première étape, à prétraiter le substrat en acier ou en fer pour lui conférer des caractéristiques de rugosité à la surface, puis, dans une seconde étape à déposer sur ledit substrat prétraité la solution contenant le (ou les) acétylacétonate(s) métallique(s) préparée comme indiqué précédemment ; puis à sécher et à calciner le substrat ainsi revêtu.

Cette seconde étape - imprégnation / séchage / calcination - peut être  
20 avantageusement répétée une ou plusieurs fois pour obtenir le revêtement. De préférence, cette seconde étape est répétée jusqu'à obtention d'une masse métallique souhaitée. Généralement, cette étape est répétée entre 2 et 6 fois.

Le prétraitement consiste en général à soumettre le substrat, soit à un sablage  
25 suivi éventuellement d'un lavage à l'acide, soit à un décapage à l'aide d'une solution aqueuse d'acide oxalique, d'acide fluorhydrique, d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique, d'un mélange d'acide fluorhydrique et de glycérol, d'un mélange d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et de glycérol ou d'un mélange d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène, suivi d'un ou de plusieurs  
30 lavage(s) à l'eau déminéralisée dégazéifiée.

Le substrat peut être sous forme de plaque massive, plaque perforée, métal déployé ou panier cathodique constitué à partir du métal déployé ou perforé.

On peut déposer la solution sur le substrat prétraité en utilisant différentes techniques telles que sol-gel, pulvérisation ou enduction. Avantageusement on enduit le  
35 substrat prétraité avec la solution, par exemple à l'aide d'un pinceau. Le substrat ainsi revêtu est ensuite séché à l'air et/ou dans une étuve à une température au plus égale à 150°C. Après le séchage, le substrat est calciné sous air ou bien encore sous gaz inerte

- 5 -

enrichi avec de l'oxygène à une température au moins égale à 300°C et, de préférence, comprise entre 400°C et 600°C pendant une durée allant de 10 minutes à 2 heures.

Cette façon d'opérer permet de transformer le(s) acétylacétonate(s) métallique(s) en un revêtement d'oxyde(s) métallique(s) uniforme et adhérent sur le substrat en acier ou en fer.

On peut déposer la solution aussi bien sur l'une des faces de substrat prétraité que sur les deux faces.

La masse pondérale de métal précieux déposée, exprimée en g/m<sup>2</sup> rapportée à la surface géométrique du substrat est au moins égale à 2 g/m<sup>2</sup>, généralement comprise entre 2 et 20 g/m<sup>2</sup> et préférentiellement comprise entre 5 et 10 g/m<sup>2</sup>.

L'invention a également pour objet une cathode dite activée obtenue à partir d'un substrat électroconducteur revêtu selon l'invention.

La cathode de la présente invention convient tout particulièrement à l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins et notamment de solutions aqueuses de NaCl.

L'utilisation de la cathode de la présente invention en association avec une anode permet de synthétiser électrolytiquement le chlore et l'hydroxyde d'un métal alcalin.

L'utilisation de la cathode de la présente invention en association avec une anode permet de synthétiser électrolytiquement le chlorate d'un métal alcalin.

On peut citer comme anode, les anodes DSA (Dimensionally Stable Anode) constituées d'un substrat en titane revêtu d'une couche d'oxydes de titane et de ruthénium. Le rapport molaire ruthénium /titane dans cette couche est avantageusement compris entre 0,4 et 2,4.

La cathode de la présente invention possède l'avantage d'avoir une surtension faible et d'être constituée d'un substrat bon marché.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

#### **EXEMPLE 1 :**

##### **30 Revêtement à base d'oxydes de Ru, Ti et Zr**

La solution d'enduction est préparée par dissolution de 0,653 g d'acétylacétonate de ruthénium, 0,329 g d'acétylacétonate de titanyle et 0,178 g d'acétylacétonate de zirconium dans 10 ml d'éthanol + 10 ml d'acétone + 10 ml de chloroforme pour obtenir une répartition molaire 45 Ru / 45 Ti / 10 Zr.

Le support est constitué d'une plaque pleine en fer (3,5 x 2,5 cm) sur laquelle est soudée une tige en acier ; la surface totale est de 33 cm<sup>2</sup>. Le support est préalablement sablé avec du Corindon puis rincé avec de l'acétone.

Le support est ensuite enduit dans sa totalité avec la solution, placé dans une étuve à 120°C pendant 15 minutes, puis dans un four à 450°C pendant 15 minutes. On obtient ainsi un revêtement de 2,4 g/m<sup>2</sup>. Cette procédure est répétée 3 fois (4 couches au total) de façon à obtenir un revêtement ayant une masse de 7,9 g/m<sup>2</sup>, soit une masse équivalente de 3,3 g(Ru)/m<sup>2</sup>. Le dernier traitement thermique du support est 30 minutes à 450°C.

Avant l'évaluation électrochimique, la tige en acier est masquée avec du ruban Teflon pour délimiter une surface bien définie. Le support revêtu est ensuite placé dans une cellule électrochimique contenant 200 ml de soude 1M, à température ambiante et sera testé en cathode. On utilise une contre électrode constituée d'une anode de titane revêtu RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, et une électrode de référence au Calomel Saturé (ECS) prolongée d'un capillaire contenant une solution saturée de KCl. Les électrodes sont connectées aux bornes d'un potentiostat (Solartron). L'activité de la cathode est mesurée à partir des courbes de polarisation (du potentiel d'abandon jusqu'à -1,3 ou -1,4 V/ECS, à une vitesse de 1mV/s). On réalise ensuite une étape d'activation en appliquant un courant d'une intensité égale à 2 ampères à la cathode pendant 1 heure, et l'on trace ensuite une nouvelle courbe de polarisation pour évaluer les modifications des performances électrochimiques de la cathode. Cette étape d'activation est reproduite jusqu'à obtenir une courbe de polarisation stable, c'est-à-dire identique à la courbe précédant la dernière activation (en général 3 ou 4 fois).

Le tableau (1) ci-dessous présente l'évolution du potentiel cathodique pour une densité de courant de 1,6 kA/m<sup>2</sup> en fonction du nombre d'étapes d'activation. Moins le potentiel est négatif et plus la surtension de réduction de l'eau est faible, ce qui signifie plus la cathode est activée. En parallèle, les mêmes procédures de caractérisation sont appliquées sur un support de forme et nature identiques mais vierge de tout dépôt. Le gain en tension est l'écart entre le potentiel de la cathode activée et le potentiel de la cathode en fer nu pour une même densité de courant (ici 1,6 kA/m<sup>2</sup>).

	E <sub>cath</sub> à 1,6 kA/m <sup>2</sup> (V/ECS)	Gain en tension par rapport à un support fer (V)
1 <sup>ère</sup> polarisation	-1,34	0,06
2 <sup>ème</sup> polarisation	-1,25	0,15
3 <sup>ème</sup> polarisation	-1,24	0,16

TABLEAU 1



**EXEMPLE 2 :**Revêtement à base d'oxydes de Ru et Ti

La solution est préparée par dissolution de 0,500 g d'acétylacétonate de ruthénium et 0,329 g d'acétylacétonate de titanyle dans 10 ml d'éthanol + 10 ml d'acétone de façon à obtenir une solution équimolaire Ru /Ti.

Le support est constitué d'une plaque pleine en fer (3,5 x 2,5 cm) sur laquelle est soudée une tige en acier; la surface totale est de 33 cm<sup>2</sup>. Le support est préalablement sablé avec du Corindon puis rincé avec de l'acétone.

Le support est ensuite enduit dans sa totalité avec la solution, placé dans une étuve à 120°C pendant 15 minutes, puis dans un four à 450°C pendant 15 minutes. On obtient ainsi un revêtement de 2,2 g/m<sup>2</sup>. Cette procédure est répétée 3 fois (4 couches au total) de façon à obtenir un revêtement ayant une masse de 9,8 g/m<sup>2</sup>, soit une masse équivalente de 4,6 g(Ru)/m<sup>2</sup>. Le dernier traitement thermique est 30 minutes à 450°C.

La caractérisation électrochimique de cet élément est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Le tableau (2) ci-dessous présente l'évolution du potentiel de la cathode et du gain en tension par comparaison avec une cathode en fer nu.

	E <sub>cath</sub> à 1,6 kA/m <sup>2</sup> (V/ECS)	Gain en tension par rapport à un support fer (V)
1 <sup>ère</sup> polarisation	-1,34	0,06
2 <sup>ème</sup> polarisation	-1,24	0,16
3 <sup>ème</sup> polarisation	-1,23	0,17

TABLEAU 2

Plus de 25 cathodes activées ayant un revêtement équimolaire en Ru et Ti ont été préparées dans des conditions proches de celles-ci, sur des supports pleins en fer ou en acier ou sur des supports déployés en fer ou en acier et caractérisées selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1. Le gain en tension moyen constaté par comparaison avec une cathode de même forme et même nature non revêtue est de 160 ± 20 mV.

**EXEMPLE 3 :**Revêtement 100 % oxyde de Ru

La solution est préparée par dissolution de 0,500 g d'acétylacétonate de ruthénium dans 10 ml d'éthanol + 10 ml d'acétone.

- 8 -

Le support est constitué d'une plaque pleine en fer (3,5 x 2,5 cm) sur laquelle est soudée une tige en acier; la surface totale est de 33 cm<sup>2</sup>. Le support est préalablement sablé avec du Corindon puis rincé avec de l'acétone.

5 Le support est ensuite enduit dans sa totalité avec la solution, placé dans une étuve à 120°C pendant 15 minutes, puis dans un four à 450°C pendant 15 minutes. On obtient ainsi un revêtement de 1,9 g/m<sup>2</sup>. Cette procédure est répétée 2 fois (3 couches au total) de façon à obtenir un revêtement ayant une masse de 3,8 g/m<sup>2</sup>, soit une masse équivalente de 2,9 g(Ru)/m<sup>2</sup>. Le dernier traitement thermique est 30 minutes à 450°C.

10 La caractérisation électrochimique de l'élément est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Le tableau (3) ci-dessous présente l'évolution du potentiel de la cathode et du gain en tension par comparaison avec une cathode en fer nu.

	$E_{\text{cath}}$ à 1,6 kA/m <sup>2</sup> (V/ECS)	Gain en tension par rapport à un support fer (V)
1 <sup>ère</sup> polarisation	-1,24	0,16
2 <sup>ème</sup> polarisation	-1,18	0,22
3 <sup>ème</sup> polarisation	-1,17	0,23

TABLEAU 3

#### 15 **EXEMPLE 4 :**

##### Revêtement 100 % oxyde de Ru

La solution est préparée par dissolution de 0,500 g d'acétylacétonate de ruthénium dans 10 ml d'éthanol.

20 Le support est constitué d'une plaque pleine en acier (3,5 x 2,5 cm) sur laquelle est soudée une tige en acier; la surface totale est de 33 cm<sup>2</sup>. Le support est préalablement sablé avec du Corindon puis rincé avec de l'acétone.

25 Le support est ensuite enduit dans sa totalité avec la solution, placé dans une étuve à 120°C pendant 15 minutes, puis dans un four à 450°C pendant 15 minutes. On obtient ainsi un revêtement de 2,1 g/m<sup>2</sup>. Cette procédure est répétée 3 fois (4 couches au total) de façon à obtenir un revêtement ayant une masse de 7,6 g/m<sup>2</sup>, soit une masse équivalente de 5,8 g(Ru)/m<sup>2</sup>. Le dernier traitement thermique est de 30 minutes à 450°C.

30 La caractérisation électrochimique de l'élément est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Le tableau (4) ci-dessous présente l'évolution du potentiel de la cathode et du gain en tension par comparaison avec une cathode en acier nu.

	$E_{\text{cath}}$ à 1,6 kA/m <sup>2</sup> (V/ECS)	Gain en tension par rapport à un support acier (V)
1 <sup>ère</sup> polarisation	-1,28	0,12
2 <sup>ème</sup> polarisation	-1,20	0,20
3 <sup>ème</sup> polarisation	-1,18	0,22

TABLEAU 4

Plus de 25 cathodes activées ayant un revêtement 100% RuO<sub>2</sub> ont été préparées dans des conditions voisines de celles décrites dans les exemples 3 et 4, sur des supports pleins en fer ou en acier ou sur des supports déployés en fer ou en acier, et caractérisées selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1. Le gain en tension moyen constaté par comparaison avec une cathode de même forme et de même nature mais non revêtue est de  $200 \pm 50$  mV.

**EXEMPLE 5 :**Cathode pour pilote d'électrolyse chlore-soude diaphragme

On prépare une cathode activée de 72 cm<sup>2</sup> pour un pilote de laboratoire d'électrolyse chlore-soude diaphragme. Le substrat est constitué d'un grillage en acier, utilisé sur les cellules industrielles. Le revêtement souhaité est de composition équimolaire en Ru et Ti, il est préparé selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 2, il est déposé sur les deux faces du matériau support. La masse de revêtement est de 13,7 g/m<sup>2</sup>, soit 6,5 g(Ru)/m<sup>2</sup>, déposée en 4 couches. Aucune caractérisation électrochimique n'est faite sur cette cathode avant son montage sur la cellule pilote en raison de sa taille.

La cathode activée est montée dans une cellule pilote d'électrolyse chlore-soude diaphragme utilisant un diaphragme Polyramix® et fonctionnant en continu 24h/24h, 7jours/7. Un jeu de soutirage et d'alimentation permet de maintenir constante la concentration des différents produits dans la cellule d'électrolyse. Les conditions de fonctionnement sont les suivantes : 2,5 kA/m<sup>2</sup>, 85°C, concentration soude dans la liqueur cathodique entre 120 g/l et 140 g/l, anode en titane déployé revêtu RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Une cathode en fer non revêtu issue du même support industriel est installée dans une cellule équivalente, fonctionnant avec les mêmes conditions opératoires. Le graphique (1) présente l'évolution du potentiel de ces deux cathodes sur 120 jours de fonctionnement.

Dans ce graphique : ■ désigne cathode activée et ♦ désigne cathode acier nu.

Le gain en tension, obtenue par différence des deux potentiels, est de l'ordre de 180 mV sur la période 20 jours – 120 jours de fonctionnement.

**EXEMPLE 6 :**

Utilisation d'une cathode activée pour l'électrolyse chlorate de sodium

On prépare une cathode activée de 200 cm<sup>2</sup> (5 cm x 40 cm) pour un pilote d'électrolyse chlorate de sodium. Un support en fer est revêtu sur ces deux faces d'un dépôt équimolaire en Ru et Ti selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 2, hormis que le traitement thermique final est de 1 heure à 450°C. La masse de dépôt est de 10,3 g/m<sup>2</sup>, soit 4,9 g(Ru)/m<sup>2</sup>. Cette cathode est ensuite placée dans une cellule pilote d'électrolyse chlorate de sodium. L'anode est constituée d'un support en titane déployé revêtu RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Les conditions de fonctionnement de la cellule d'électrolyse chlorate de sodium sont les suivantes : [NaCl]= 200 g/l, [NaClO<sub>3</sub>] = 300 g/l, [Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O]= 4 g/l, T= 80°C, distance anode-cathode = 3 mm, densité de courant = 4 kA/m<sup>2</sup>, fonctionnement en continu 24h/24 et 7jours/7. Un jeu de soutirage et d'alimentation permet de maintenir constante la concentration des différents produits dans la cellule d'électrolyse.

En parallèle de cet essai, une cellule similaire fonctionne dans les mêmes conditions opératoires avec une cathode en fer non revêtu de même forme.

Ces deux cellules ont fonctionné pendant plus de 500 heures consécutives, une mesure de la tension de cellule est effectuée environ toutes les 50 heures. Sur toute la durée de l'essai, la tension de la cellule utilisant la cathode activée est inférieure de 200 ± 50 mV à la tension de la cellule utilisant une cathode en fer non revêtue.

**EXEMPLE 7 : (exemple comparatif)**

**Influence de la nature du substrat**

Un substrat constitué d'une plaque de nickel pleine et un substrat constitué d'une plaque de fer pleine sont revêtues d'un dépôt équimolaire RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 2 en répétant le cycle « enduction / séchage / calcination » jusqu'à obtenir un dépôt de 9 – 10 g/m<sup>2</sup>, soit 4,3 à 4,7 g(Ru)/m<sup>2</sup>. Le dernier traitement thermique est 30 minutes à 450°C. 3 couches sont nécessaires pour le support en fer, 6 couches pour le support en nickel : le dépôt est moins adhérent sur nickel que sur fer ; ces cathodes sont ensuite évaluées électrochimiquement selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1. Le graphique (2) présente les courbes de polarisation après stabilisation de chacune de ces cathodes. Nous constatons que la cathode revêtue à substrat nickel (courbe 1) présente de moins bonnes performances que la cathode revêtue à substrat fer (courbe 2) : pour une même densité de courant, le potentiel de la cathode activée support nickel est plus négatif que le potentiel de la cathode activée support fer.

**EXEMPLE 8 : (exemple non conforme à l'invention)**

**Dépose d'un revêtement de RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sur un support en fer et sur un support nickel à partir d'une solution contenant un chlorure de ruthénium et un oxychlorure de titane.**

Une solution d'enduction équimolaire Ru / Ti est préparée par dissolution de 5,18 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  et de 3,1 ml de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (124,5 g(Ti)/l) dans 10 ml d'éthanol absolu. La solution est agitée pour permettre la dissolution des produits.

Un premier support est constitué d'une plaque pleine en fer (3,5 x 2,5 cm) sur laquelle est soudée une tige en acier; la surface totale est de 33  $\text{cm}^2$ . Le support est préalablement sablé avec du Corindon puis rincé avec de l'acétone.

Un second support est constitué d'une plaque pleine en nickel (3,5 x 2,5 cm) sur laquelle est soudée une tige en nickel ; la surface totale est de 33  $\text{cm}^2$ . Le support est préalablement sablé avec du Corindon puis rincé avec de l'acétone.

Chaque support est ensuite enduit dans sa totalité avec la solution, placé dans une étuve à 120°C pendant 15 minutes, puis dans un four à 450°C pendant 15 minutes. Le dernier traitement thermique est 30 minutes à 450°C.

Le tableau (5) suivant présente l'évolution de la masse du dépôt en fonction du nombre de cycles « enduction / séchage / calcination » pour chacun des deux supports.

	Support fer	Support nickel
1 <sup>ère</sup> couche	14,1 $\text{g/m}^2$	6,2 $\text{g/m}^2$
2 <sup>ème</sup> couche	25,8 $\text{g/m}^2$	12,4 $\text{g/m}^2$
3 <sup>ème</sup> couche		18,5 $\text{g/m}^2$
4 <sup>ème</sup> couche		21,2 $\text{g/m}^2$
Couleur du dépôt	marbré	noir

TABLEAU 5

La caractérisation électrochimique des électrodes est réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Les tableaux (6) et (7) ci-après, présentent l'évolution du potentiel de la cathode support fer et du gain de tension par comparaison avec une cathode en fer nu – tableau (6) - et du potentiel de la cathode support nickel et du gain de tension par comparaison avec une cathode en fer nu – tableau 7 –.

Cathode support fer	$E_{\text{cath}}$ à 1,6 $\text{kA/m}^2$ (V/ECS)	Gain en tension par rapport à un support fer nu (V)
1 <sup>ère</sup> polarisation	-1,35	0,05
2 <sup>ème</sup> polarisation	-1,40	0

TABLEAU 6

A fort dégagement gazeux, le dépôt de la cathode à support fer se décroche, et les performances obtenues ensuite sont celles d'une cathode en fer non revêtue. La couleur du dépôt après le traitement thermique final indique la présence importante d'oxyde de fer.

- 12 -

Cathode support nickel	$E_{\text{cath}}$ à 1,6 kA/m <sup>2</sup> (V/ECS)	Gain en tension par rapport à un support fer nu (V)
1 <sup>ère</sup> polarisation	-1,3	0,10
2 <sup>nd</sup> e polarisation	-1,17	0,23
3 <sup>ème</sup> polarisation	-1,15	0,25

TABLEAU 7

Aucune détérioration de la cathode à support nickel n'est constatée après les différentes étapes de caractérisation électrochimique, et le gain en tension par comparaison avec une cathode en fer nu est amélioré par la caractérisation

5 électrochimique.

**REVENDEICATIONS**

=====

1. Procédé de formation d'un revêtement d'oxydes métalliques comprenant au moins un métal précieux du groupe VIII de la classification périodique des éléments éventuellement associé à du titane et/ou du zirconium, sur un substrat électroconducteur, ledit procédé consistant à appliquer sur ledit substrat une solution comprenant au moins un composé organométallique puis à transformer ledit (ou lesdits) composé(s) organométallique(s) en oxyde(s) métallique(s) au moyen d'un traitement thermique, ledit procédé étant caractérisé en ce que le substrat électroconducteur est en acier ou en fer et en ce que la seule solution appliquée sur ledit substrat est une solution, non aqueuse, d'acétylacétonate métallique ou d'un mélange d'acétylacétonates métalliques dissout(s) dans un (des) solvant(s) solubilisant spécifiquement chaque acétylacétonate métallique, le (les) solvant(s) étant choisi(s) parmi les alcools, les cétones, les chlorométhanés ou un mélange de deux ou plusieurs solvants ci-dessus mentionnés.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal précieux du groupe VIII de la classification périodique des éléments est le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal précieux est le ruthénium ou l'iridium.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le métal précieux est le ruthénium.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool est l'éthanol ou l'isopropanol.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cétone est l'acétone.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlorométhane est le chloroforme.

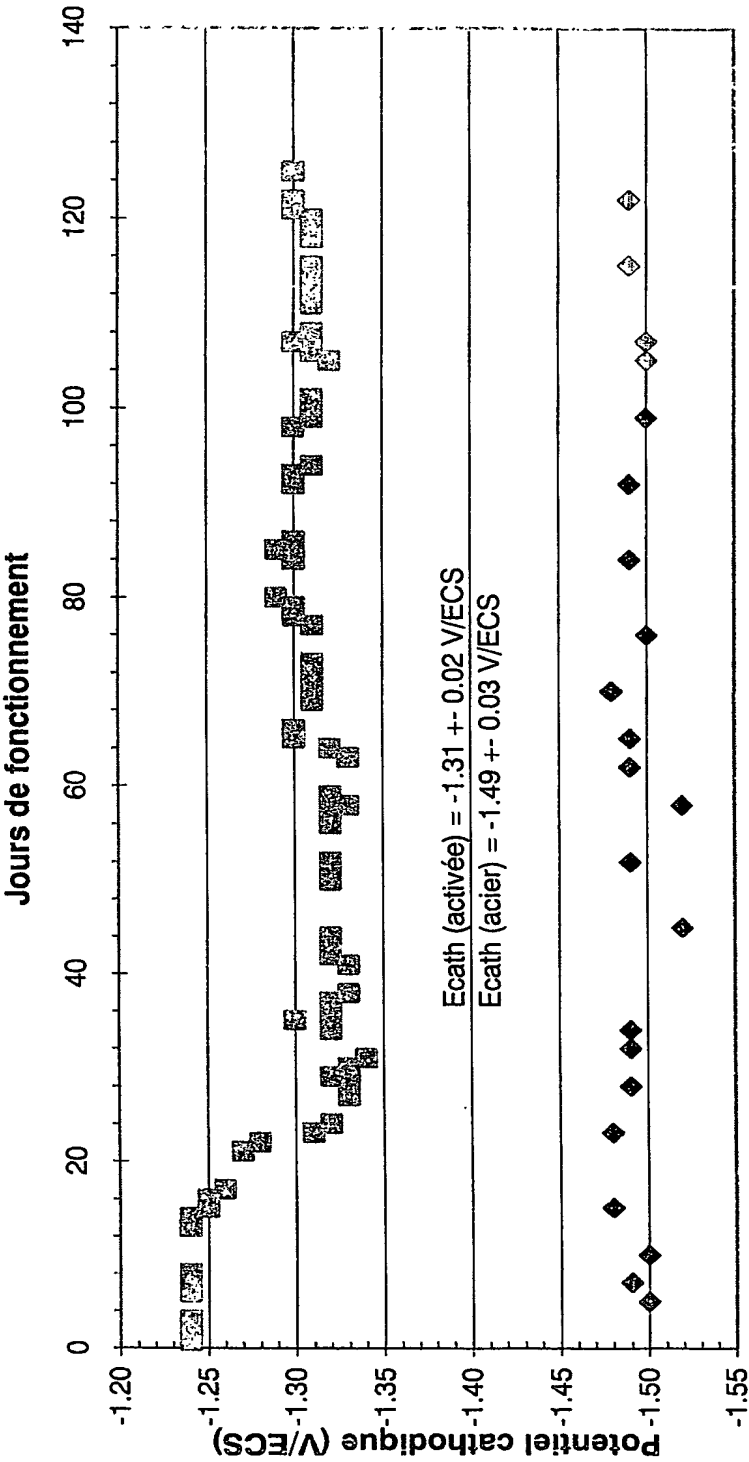
- 5
- 8.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution d'acétylacétonate métallique est obtenue par dissolution dudit acétylacétonate métallique dans son solvant spécifique ou dans un mélange de solvants contenant le solvant spécifique.
- 9.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution contenant plusieurs acétylacétonates métalliques est obtenue :
- soit par dissolution desdits acétylacétonates métalliques dans un mélange de solvants contenant les solvants spécifiques desdits acétylacétonates métalliques ;
  - soit par mélange de solutions ne contenant qu'un seul acétylacétonate métallique obtenues par dissolution dudit acétylacétonate métallique dans un solvant spécifique ou dans un mélange de solvants contenant le solvant spécifique dudit acétylacétonate.
- 10
- 10.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, pour obtenir le revêtement d'oxyde(s) métallique(s), on effectue dans une première étape, un prétraitement du substrat en acier ou en fer puis dans une seconde étape, on dépose sur ledit substrat prétraité la solution contenant le (ou les) acétylacétonate(s) métallique(s), on sèche puis on calcine le substrat ainsi revêtu.
- 15
- 11.** Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le séchage est effectué à une température au plus égale à 150°C.
- 20
- 12.** Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le substrat revêtu par le (ou les) acétylacétonate(s) métallique(s) est calciné sous air ou bien sous gaz inerte enrichi avec de l'oxygène à une température au moins égale à 300°C et, de préférence, à une température comprise entre 400°C et 600°C pendant une durée allant de 10 minutes à 2 heures.
- 25
- 13.** Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la seconde étape est répétée au moins 1 fois et, de préférence, répétée entre 2 et 6 fois.
- 30



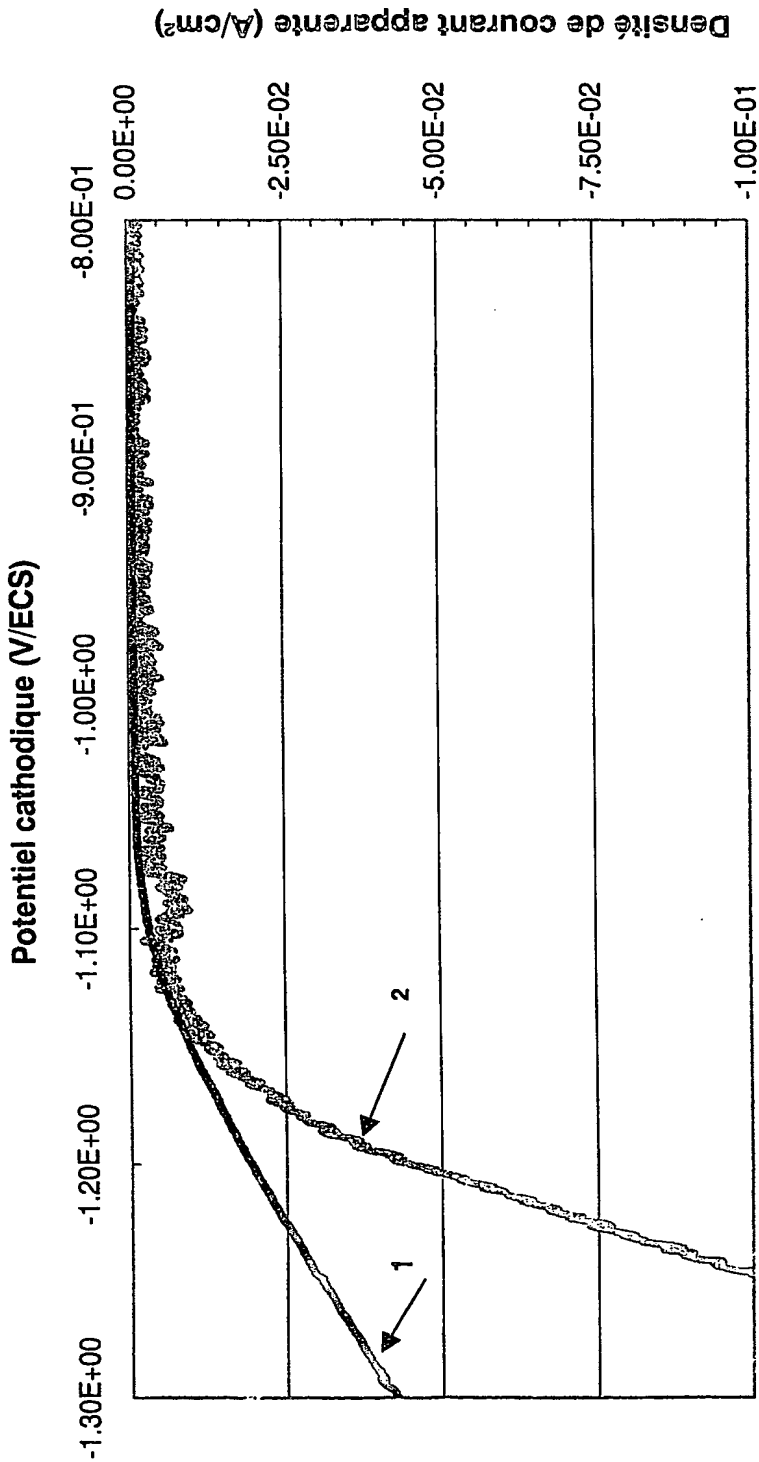
- 15 -

- 14.** Substrat électroconducteur en acier ou en fer portant un revêtement d'oxydes métalliques formé au moyen d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 13.
- 15.** Utilisation du substrat électroconducteur selon la revendication 14 pour l'obtention d'une cathode activée.
- 16.** Utilisation d'une cathode activée selon la revendication 15 pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins.
- 17.** Utilisation selon la revendication 16, caractérisée en ce que les solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins sont des solutions aqueuses de chlorure de sodium.
- 18.** Procédé de fabrication de chlore et d'hydroxyde de métal alcalin par électrolyse du chlorure correspondant au moyen d'une cathode selon la revendication 15.
- 19.** Procédé de fabrication de chlorate de métaux alcalins par électrolyse du chlorure correspondant au moyen d'une cathode selon la revendication 15.

20



GRAPHIQUE 1



GRAPHIQUE 2